PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

62-112742

(43) Date of publication of application: 23.05.1987

(51)Int.CI.

C22C 5/06 B41M 5/26 G02F 1/19

G11B 7/24

(21)Application number : 60-250804

(71)Applicant: HITACHI LTD

(22)Date of filing:

11.11.1985

(72)Inventor: IKUTA ISAO

KATO YOSHIMI

MINEMURA TETSUO

ANDO HISASHI

(54) SPECTRAL REFLECTIVITY VARIABLE ALLOY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a spectral reflectivity variable alloy which permits recording and erasing as a recording medium for information by incorporating a prescribed ratio each of Zn, Be, Al, and further specific elements including rare earths into Ag which is an essential component.

CONSTITUTION: This alloy consists of Ag as the essential component and contains, by weight, 30W46% Zn, ≤10% Be, ≤2.5% Al and ≤15% ≥1 kinds among 1A, 2A, 4A, 5A, 6A, 7A, 8, 1B, 2B, 3B, 4B, 5B groups, and rare earths. This alloy has different crystal structures in high- and low-temp. states. The quickly cooled crystal structure is obtd. by quick cooling from a high-temp. and further the phase formed by the quick cooling is changed to the crystal structure in the low-temp. state by the heating at a prescribed temp. Since the color or spectral reflectivity by the crystal-crystal phase transfer can be reversibly changed, the above-mentioned alloy is effectively usable as the medium for information recording, display, sensor, etc., for which light and heat energy is used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

19 日本国特許庁(JP)

□ 公開特許公報(A) 昭62-112742

| <pre>⑤Int Cl.⁴</pre> | | 識別記号 | 庁内整理番号 | | 43公開 | 昭和62年(| 198 | 7)5月23日 |
|--------------------------------------|------------------------------|------|--|------|------|--------|-----|---------|
| C 22 C B 41 M G 02 F G 11 B | 5/06 5/26 1/19 7/24 | | Z -7730-4K 7447-2H 7204-2H A -8421-5D | 審査請求 | 未請求 | 発明の数 | 1 | (全8頁) |

図発明の名称 分光反射率可変合金

②特 願 昭60-250804

20出 願 昭60(1985)11月11日

日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内 勲 田 砂発 明 者 4 ⑫発 明 者 義 美 日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内 加藤 株式会社日立製作所日立研究所内 ⑫発 明 哲 郎 日立市久慈町4026番地 者 峯 村 日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内 明 者 藤 雰 79発 安 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地 ⑦出 顖 株式会社日立製作所 人 砂代 理 弁理士 小川 勝 男 外2名

明 細 智

発明の名称 分光反射率可変合金 特許請求の範囲

1. 級を主成分とし、重量で亜鉛30~46%, ベリリウム10%以下及びアルミニウム2.5% 以下と1A,2A,4A,5A,6A,7A,8, 1B,2B,3B,4B,5B族,希土類の1種 または2種以上を合計で15%以下を含む合金か らなることを特徴とする分光反射率可変合金。 発明の詳細な説明

(発明の利用分野)

本発明は新規な分光反射率可変合金及び記録材料に係り、特に光・熱エネルギーが与えられることにより合金の結晶構造の変化にともなう分光反射率変化を利用した情報記録、表示、センサ等の 媒体に使用可能な分光反射率可変合金に関するも のである。

(発明の背景)

近年、情報記録の高密度化、デジタル化が進むにつれて稲々の情報記録再生方式の開発が進めら

れている。特にレーザの光エネルギーを竹靫の記 録、消去、再生に利用した光ディスクは工業レア メタル Ma B O 。1983 (光デイスクと材料) に記載 されているように磁気デイスクに比べ、高い記録 密度が可能であり、今後の情報記録の有力な方式 である。このうち、レーザによる再生装置はコン パクト・デイスク(CD)として実用化されてい る。一方、記録可能な方式には追記型と書き換え 可能型の大きく2つに分けられる。前者は1回の 存き込みのみが可能であり、消去はできない。後 者はくり返しの記録、消去が可能な方式である。 追記型の記録方法はレーザ光により記録部分の媒 体を破壊あるいは形成して凹凸をつけ、再生には この凹凸部分でのレーザ光の干渉による光反射量 の変化を利用する。この記録媒体にはTeやその 合金を利用して、その溶解、昇悲による凹凸の成 形が一般的に知られている。この顔の媒体では沿 性など若干の問題を含んでいる。書き換え可能型 の記録媒体としては光磁気材料が主流である。こ の方法は光エネルギーを利用してキユリー点ある

いは補償点温度付近で媒体の局部的な磁気界力性を反転させ記録し、その部分での偏光入射光の磁気ファラデー効果及び磁気力効果による偏光面の回転量にて再生する。この方法は書き換え可能型の最も有望なものとして数年後の実用化を目指し精力的な研究開発が進められている。しかした、現在のところ偏光面の回転量の大きな材料がなく多層化などの種々の工夫をしてもS/N、C/Nなどの出力レベルが小さいという大きな問題がある。その他の書き換え可能型方式として記録媒体の非品質と精品質の可逆的相変化による反射率変化を利用したものがある。例えばNational

Technical Report Vol 2 9 , Na 5 (1983) に記載 TeOxに少量のGeおよびSnを添加した合金がある。

しかし、この方式は非品質相の結晶化温が低く、 常温における相の不安定さがデイスクの信頼性に 結びつく大きな問題点である。

一方、色調変化を利用した合金として、特開昭 57-140845がある。この合金は(1 2 ~ 1 5)

46%, ベリリウム10%以下及びアルミニウム2.5%以下と1A, 2A, 4A, 5A, 6A, 7A, 8, 1B, 2B, 3B, 4B, 5B族, 希土類の1種または2種以上を合計で15%以下を含む合金からなることを特徴とする分光反射率可変合金。

本発明は、固体状態で室温より高い第1の温度 (高温)及び第1の温度より低い温度(低温)状態で異なつた結晶構造を有する合金において、 該合金は前記高温からの急冷によつて前記低温における非急冷による結晶構造と異なる結晶構造を有することを特徴とする分光反射率可変合金にある。

本発明合金は固相状態での加熱冷却処理により、同一温度で少なくとも2種の分光反射率を行し、可逆的に分光反射率を変えることのできるものである。すなわち、本発明に係る合金は固相状態で少なくとも2つの温度領域で結晶構造の異なった相を行し、それらの内、高温相を忽冷した状態と非念冷の標準状態の低温相状態とで分光反射率が異なり、高温相温度領域での加熱忽冷と低温相温

(発明の目的)

本発明の目的は、同一温度で部分的に異なった 分光反射率を保持することのできる分光反射率可 変合企を提供するにある。

(発明の概要)

本発明は銀を主成分とし、重量で亜鉛30~

皮領域での加熱冷却により分光反射率が可逆的に 変化するものである。

本発明合金の可逆的反射率の変化についてその 原理を第1図を用いて説明する。図中の(1)組 成の合金を例にとる。この合金は平衡状態でく相 である。この相の色は銀白色であり、分光反射率 においてもそれに対応した曲線が得られる。この 合金を高温相である β 相安定温度領域 (T。) ま で加熱後急冷すると月相が過冷し、しかも規則化 した結晶構造を持つ β′相となる。この過冷状態 の合金の色調はピンク色となり、分光反射率もく 相状態とは大きく異なる。この合金をく相安定温 度領域(T e 以下)で加熱する (T 2) はβ′は く相に変態し、それに伴い合金の色調もピンク色 から銀白色へ可逆的に変化し分光反射率も元に戻 る。以後、この過程を繰返すことができる。以上 の分光反射率変化を情報の記録、再生、消去に適 用できる。本発明は異種結晶相間の相転移による 反射やや色調の変化を利用した記録材料として有 効である。

上記のエネルギーとしては一般的に電磁波などが適している。具体的には、各種レーザ光、電子ビームなども良好である。再生には分光反射率において差が見られる波長のどの値の光でもよい。 すなわち、紫外から赤外領域までのレーザ。ラン

は275℃であり、ピンク色から銀白色にかわる 温度は135℃であり、その差は140℃である。 この温度差は大きいほど消去(ピンク色→銀白色) の際、有利になる。A & の添加により消去温度は 変化しないが、記録温度(銀白色→ピンク色)を 高め、記録、消去の温度差を大にする効果がある。 A & の量としては2.5% 以下が好ましく、これ 以上になると色調が游れてくる。

さらに、高温の金瓜間化合物が安定で分光反射 本の変化温度、すなわち固相変態点を用途によつ て任意にコントロールする点からは1A,2A, 4A,5A,6A,7A,8,1B,2B,3B, 4B,5B族元素及び希土類の1種または2種以上の元素を合計で15重量光以下を含む石のより、 好である。具体的には1A族の元素としてリチウム、2A族はマグネシウム、カルシウム、イチジウム、カルコニウム、イチジウム、ニオブ、タンタル、6A族はマンガン、8族はフェンバルト、ロジウム、イリジウム、鉄、ルテニウ プなどが好適である。また、色の変化として**認識** できるので表示素子としても使用できる。

(合金組成)

本を明合金は、高温及び低温状態で異なつた結品構造を有するもので、高温からの急冷によつてその急冷された結品構造が形成されるものでなければならない。更に、この急冷されて形成された相は所定の温度での加熱によつて低温状態での結晶構造に変化するものでなければならない。

これらの観点から、銀を主成分とし、重量で 2 n 3 0 ~ 4 6 %。Be 1 0 %以下、及びA 2 2 . 5 % 以下の合金組成が望ましい。Be は A 8 - Z n 二元系において、Z n 量が3 6 %以下では β' 相(ピンク色)が経時変化によりβ' → 5 相 になり、ピンク色が銀白色化してしまい問題にな る。これがBeを添加することにより、経時変化 を防止できる効果がある。Be の量としては 1 . 5 ~ 8 %が特に好ましい。またA 2 は β 相の温度を 高める効果がある。すなわち、A 8 - Z n 二元系 では加熱急冷によりピンク色に変化する境界温度

ム, オスミウム, ニッケル, パラジウム, 白金、 1 B 族は解, 金、2 B 族はカドミウム、3 B 族は ホウ粉, ガリウム, インジウム、4 B 族は炭素, ケイ粉, ゲルマニウム, スズ, 鉛、5 B 族はリン, アンチモン, ピスマス、希土類としてはイントリ ウム, ランタン, セリウム, サマリウム, ガドリ ニウム, テルピウム, ジスプロシウム, ルテチウ ムが物に好ましい。

(ノンパルクとその製造方法)

本発明合金は反射率の可変性を得るために材料の加熱急冷によつて過冷相を形成できるものが必要である。高速で情報の製作及び記憶させるには材料の急熱急冷効果の高い熱容量の小さいノンバルクが望ましい。即ち、所望の微小面積に対して投入されたエネルギーによつて実質的に所望の面積造と異なる結晶構造に変り得る容積を持つノンバルクであるごとが望ましい。従つて、所望の放小面積によって高密度の情報を製作するには、然容量の小さいノンバルクである前、戦・期線ある

いは粉末等が望ましい。記録密度として、20メ 'ガビット/of以上となるような微小面積での情報 の製作には 0.01~0.2 μmの W IV とするのが よい。一般に金属間化合物は塑性加工が難しい。 従つて、桁、膜、細線あるいは粉末にする手法と して材料を気相あるいは被相から直接急冷固化さ せて所定の形状にすることが有効である。これら の方法にはPVD法 (添着,スパツタリング法等)。 CVD法、溶渦を高速回転する高熱伝導性を有す る部材からなる。特に金属ロール円周而上に注過 して急冷凝固させる溶湯急冷法, 世気メツキ, 化 学メツキ法等がある。膜あるいは粉末状の材料を 利用する場合、基板上に直接形成するか、熱布し て基板上に接着することが効果的である。強有す る場合、粉末を加熱しても反応などを起こさない バインダーがよい。また、加然による材料の酸化 等を防止するため、材料表面、装板上に形成した 膜あるいは強布層設面をコーティングすることも 有効である。

箔又は粗線は溶渦忽冷法によつて形成するのが

規則格子を有する金属間化合物が好ましい。光学的性質を大きく変化させることのできるものとして本発明合金はこの金属間化合物を主に形成する合金が好ましく、特に合金全体が金属間化合物は電子化合物と呼ばれ、特に3/2電子化合物(平均外の電子濃度e/aが3/2)の合金組成付近のものが良好である。

また、本発明合金は固相変態、特に共析変態又は包折変態を有する合金組成が好ましく、その合金は高温からの急冷と非急冷によつて分光反射率の差の大きいものが得られる。

本発明合金は超微細結品粒を有する合金が好ましく、特に結晶粒径は 0 . 1 μm 以下が好ましい。即ち、結品粒は可視光領域の波投の値より小さいのが好ましいが、半導体レーザ光の波及の値より小さいものでもよい。

また、基板上に形成された膜の熱容量を低減させることから、その膜を記録単位の最小程度の大きさにエツチングなどにより区切ることができる。

好ましく、厚さ又は直径 0.1 mm 以下が好ましい。特に 0.1 μm以下の結晶粒径の箱又は細線を製造するには 0.05 mm 以下の厚さ又は直径が好ましい。

粉末は、溶渦を気体又は被体の冷葉とともに噴 繋させて水中に投入させて急冷するガイアトマイ ズ法によつて形成させることが好ましい。その粒 径は 0.1 mm 以下が好ましく、特に粒径 1 μ m 以 下の組数粉が好ましい。

膜は前述の如く蒸着、スパッタリング、CVD 電気メツキ、化学メツキ等によつて形成できる。 特に、0.1μm 以下の膜厚を形成するにはスパッタリングが好ましい。スパッタリングは目標の合金組成のコントロールが容易にできる。

(AT 132)

本発明合金は、高温及び低温において異なる結 品構造を有し、高温からの念冷によつて高温にお ける結晶構造を低温で保持される過冷相の組成を 有するものでなければならない。高温では不規則 格子の結晶構造を有するが、悠冷相は一例として

(特性)

本発明の分光反射率可変合金及び記録材料は、 可視光領域における分光反射率を同一温度で少な くとも2種類形成させることができる。即ち、高 温からの念冷によつて形成された結品構造(組織) を有するものの分光反射率が非念冷によつて形成 された結品構造(組織)を有するものの分光反射 率と異なつていることが必要である。

また、急冷と非急冷によつて得られるものの分 光反射率の遊は5%以上が好ましく、特に10% 以上有することが好ましい。分光反射率の差が大 きければ、目視による色の識別が容易であり、後 で記載する各種用途において顕著な効果がある。

分光反射させる光源として、 電磁波であれば可 観光以外でも使用可能であり、赤外線、紫外線な ども使用可能である。

本発明合金のその他の特性として、電気抵抗率, 光の桐折率,光の幅光率,光の透過率なども分光 反射率と同様に可逆的に変えることができ、信号, 文字,図形,記号等の各種情報の記録,再生,消 去表示,センサー等の再生,検出手段として利用することができる。

分光反射率は合金の表面あらさ状態に関係するので、前述のように少なくとも可観光領域において10%以上有するように少なくとも目的とする部分において鏡面になつているのが好ましい。 (用途)

本発明合金は、加熱急冷によつて部分的又は全体に結晶構造の変化による配磁波の分光反射率, 電気抵抗率,屈折率,偏光率,透過率等の物理的 又は電気的特性を変化させ、これらの特性の変化 を利用して記錄,表示,センサー等の素子に使用 することができる。

情報等の記録の手段として、 電圧及び電流の形での電気エネルギー、電磁波(可視光、 輻射熱、 赤外線、 第外線、 写真用閃光ランプの光、 電子 ビーム、 脳子線、 アルゴンレーザ、 半導体 レーザ等のレーザ光線、 熱等)を用いることができ、 特に その 照対による分光反射率の変化を利用して 光ディスクの記録媒体に利用するのが好ましい。 光デ

非加熱部分との反射率が500nm又は800 nm付近の波長において最も大きいので、このような波長を有するレーザ光を再生に用いるのが好ましい。記録,再生には同じレーザ源が用いられ、消去に記録のものよりエネルギー密度を小さくした他のレーザ光を照射するのが好ましい。

また、本発明合金を記録媒体に用いたデイスクは情報が記録されているか否かが目視で判別できる大きなメリツトがある。

表示として、特に可視光での分光反射率を部分的に変えることができるので強料を使用せずに文字、図形、記号等を記録することができ、それらの表示は目視によつて識別することができる。また、これらの情報は消去することができ、配録と消去のくり返し使用のほか、永久保存も可能である。その応用例として時計の文字盤、アクセサリーなどがある。

センサーとして、特に可視光での分光反射率の 変化を利用する温度センサーがある。予め高温相 に変る温度が分つている本発明の合金を使用した イスクには、デイジタルオーデイオデイスク (DAD又はコンパクトデイスク), ビデオデイ スク, メモリーデイスクなどがあり、これらに使 用可能である。本発明合金を光デイスクの記録媒 体に使用することにより再生専用型, 追加記録型, 書機型デイスク装置にそれぞれ使用でき、特に書 機型ディスク装置においてきわめて有効である。

センサーを測定しようとする温度領域に保持し、 その過冷によつて過冷相を保持させることによつ ておおよその温度検出ができる。

(製造法)

本発明は、固体状態で室温より高い第1の温度と該第1の温度より低い第2の温度とで異なつた結晶構造を有する前述した化学組成の合金表面の一部に、前記第1の温度より急冷して前記第2の温度における結晶構造と異なる結晶構造を有する領域と前記第2の温度での結晶構造を有する領域と前記第2の温度での結晶構造を有する領域とで異なつた分光反射率を形成させることを特徴とする分光反射率可変合金の製造法にある。

更に、本発明は団体状態で窒温より高い第1の 温度と該第1の温度より低い第2の温度で異なっ た結晶構造を有する前述した化学組成の合金設面 の全部に、前記第1の温度から念冷して前記第2 の温度における結晶構造と異なる結晶構造を形成 させ、次いで前記合金設面の一部を前記第2の温 度に加然して前記第2の温度における結品構造を 有する領域を形成し、前記念冷されて形成された 結品構造を有する領域と前記第2の温度における 結品構造を有する領域とで異なった分光反射率を 形成させることを特徴とする分光反射率可変合金 の製造法にある。

第1の温度からの冷却速度は10°℃/秒以上、より好ましくは10°℃/秒以上が好ましい。
(発明の実施例)

奖施例1

A g - 3 5 Z n - A 2 合金及び A g - 3 5 Z n - 1 A 2 - B c (wt %) 合金を溶湯念冷法により箱状に成形してその色調変化、分光反射率などを調べた。上記合金をアルゴン 外頭気中で溶解し、約 4 m φ の 棒状に 凝固させた。これを 5 ~ 1 O g 程度の 載さに切断し、溶湯 & 冷用 母合金とした。

溶渦急冷法には一般に知られる単ロール型装置を用いた。石英製のノズルに融合金を装入し再溶解し、高速で回転するロール (300m ø) 外周上に注渦し厚さ50μm 幅5mmの上記合金箱を作

率もほぼ可逆的に変化した。

また、銀白色にした窓をライターなどで局部的 に加熱心冷してやると、その部分のみがピンク色 となり、その色の斑界は非常に明瞭であつた。さ らに逆にピンク色の箔を局部加熱してやると一部 は銀白色になつた。

第5図は830nm被投領域におけるAg-35%Zn-1%Ale合金と本発明のAg-35%Zn-1%Ale合金と本発明のAg-35%Zn-1%Ale-5%Be合金簡の経時を変化させた簡と銀色のでは、まるの分光反射中の差を示したもの分光反射中の差を示したの分光及射中の差を示したものの分別では、まるのの場合は、いきののののでは、いきののののでは、いきののののでは、いきののののでは、いきののののでは、いきののののでは、いきのののでは、いきのののでは、いきのののでは、いきのののでは、いきのののでは、いきののででは、いきのででは、いるののででは、いきので

製した。この箱を他気炉により各温度2分加熱後水冷して箱の色変化及び光反射率を測定した。第2回は加熱念冷したAg-35Zn-Al合金箱の色変化を示す。●印はピンク色であり○印は銀白色である。

第3図はピンク色になつた箱を250℃以下の各温度で3分然処理後空冷した時の箱の色を示す。A & を含有しない A g - 3 5 % Z n 合金のピンク色から銀白色へ変化する温度はおよそ135℃であるが、この温度は A 4 が添加されても変化しない。以上の色調変化は高温からの急冷によるピンク色がβ′相によるもの、ピンク色から銀白色の変化はβ′→ζ変態によるものであると考えられる

第4図はAg-35% Zn-1%Ag合金箔の50h 経過後の分光反射率を示す。450及び600n m 波長領域を除いて選若な反射率差が認められる。以上のようなピンク色と銀白色との色変化は350℃及び200℃の加熱急冷を繰返すことにより可逆的に変化し、それに伴い分光反射

本発明合金はA&による記録温度の上昇と、Be の添加により経時変化を防止した新規な合金系で ある。

実施例2

A g - 3 5 % Z n - 1 % A g - 5 % B e 合金をアルゴン雰囲気中で溶解し、約 1 2 0 mm ø の円筒状に凝固させた。これから厚さ 5 mm, 直径 1 0 0 mm ø の円板を切り出し、スパツタ蒸発用のターゲットとした。

スパッタ 蒸着法としては D C ーマグネトロン型を使用し拡板には約26 m ø , 厚さ1.2 m の硬質ガラスを用い、抹板温度200℃,スパッタパワー150 m W の条件で上記合金を約80 n m 厚さスパッタ 添着した。ガスには20 m TorrのA rを使用した。 膜面にはさらに R F ースパッタにより A 2 2 O 3 または S i O 2 を約20 n m 厚さに保護膜として 燃剤させた。

 件で熱処理すると銀白色に戻つた。 このようにス パツタ既においても箱同様の色変化を示した。

実施例3

このように描いた線は膜全体を200℃近くまで加熱するか、パワー密度の低いレーザ光で走査することにより元の銀白色に容易に戻すことがで

きた。

(発明の効果)

本発明によれば、結晶ー結晶相間転移による色もしくは分光反射率を可逆的に変化させることができるので、情報の記録媒体として記録及び消去ができる顕著な効果が得られる。

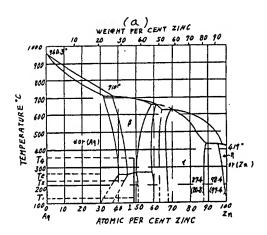
図面の簡単な説明

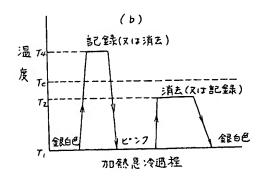
第1回(a)はAg-Znニ元系平衡状態図、第1回(b)は本発明の分光反射中可変合金の実施例の加熱&冷過程による記録及び消去の原理を示す説明図、第2回及び第3回はそれぞれ本発明の分光反射中可変合金の実施例の溶為念冷Ag-Zn-Ae合金箱の熱処理による色変化を示す説明図、第4回はピンク色(350℃2分水冷)及び銀白色(350℃2分水冷→200℃2分空冷)化したAg-35%Zn-1%Ae合金とAg-35%Zn-1%Ae合金の経時変化にともなう分光反射中途の変化を示す説明図である。



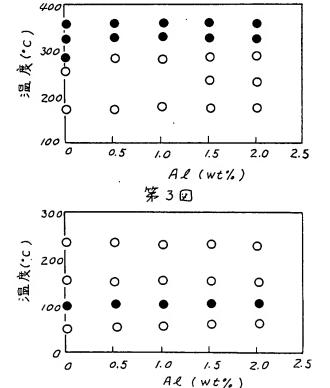
代理人 弁理士 小川勝男

第1図

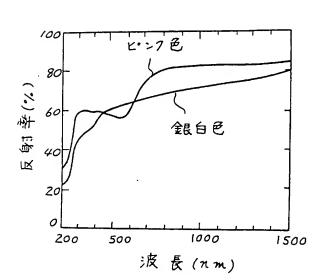




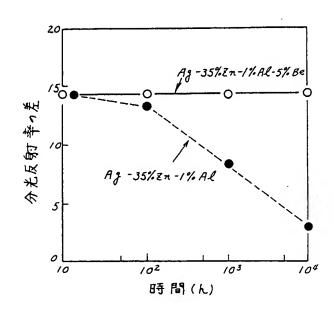
第2回



第4回



第 5 团



This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.